

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-041554

(43)Date of publication of application : 10.02.1995

(51)Int.Cl.

C08G 65/00
C08G 61/00

(21)Application number : 06-135014

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 24.05.1994

(72)Inventor : KIMURA HIROSHI
FUKUMOTO YASUHISA
YOKOTA YUKINAGA
JO SHOICHI

(30)Priority

Priority number : 05151462 Priority date : 28.05.1993 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF CARBOXYLATED POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively produce a carboxylated polymer which has unique functions, such as a high ion-exchange capacity, and is useful as a biodegradable detergent builder from a low-cost material.

CONSTITUTION: The carboxylated polymer is produced by subjecting a hydroxyl compd. to catalytic oxidation in the presence of a specific catalyst compsn. to give a carboxyl monomer and polymerizing the monomer. The catalyst compsn. is a mixed supported catalyst and comprises the following: the first component which is at least one element selected from the group consisting of palladium, platinum, rhodium, and ruthenium; the second component which is at least one element selected from the group consisting of bismuth, tellurium, tin, lead, antimony, and selenium; and the third component which is at least one element selected from rare earth elements.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-41554

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. ⁴	類別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/00	N Q C			
61/00	N L F			

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平6-135014	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月24日	(72) 発明者	木村 洋 和歌山県那賀郡岩出町畑毛283-26
(31) 優先権主張番号	特願平5-151462	(72) 発明者	橋本 泰久 和歌山県和歌山市善明寺706-121
(32) 優先日	平5(1993)5月28日	(72) 発明者	横田 行永 大阪府阪南市島取中208-10
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	城 昭一 和歌山県和歌山市園部983-10
		(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 カルボキシル基を有する重合物の製造方法

(57) 【要約】

【構成】水酸基化合物を特定の触媒組成物および酸化剤の存在下に接触酸化させてカルボキシル基を有するモノマーを生成させるとともに、該モノマーを重合させることを特徴とするカルボキシル基を有する重合物の製造方法。ここで、触媒組成物としては、パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第一成分とし、ビスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第二成分とし、希土類元素から選ばれた一種以上の元素を触媒第三成分から適宜選ばれた混合担持触媒が用いられる。

【効果】本発明の製造方法によれば、安価な原料を用いて、高いイオン交換能等の特異な機能を有する、生分解性の洗剤用ビルダー等として有用なカルボキシル基を有する重合物を効率よく製造することができる。

特開平7-41554

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基化合物を下記の触媒組成物および酸化剤の存在下に接触酸化させてカルボキシシル基を有するモノマーを生成させるとともに、該モノマーを重合させることを特徴とするカルボキシシル基を有する重合物の製造方法。

触媒組成物：パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第一成分とし、ヒスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第二成分とし、希土類元素から選ばれた一種以上の元素を触媒第三成分とし、

(イ) 触媒第一成分及び触媒第二成分

(ロ) 触媒第一成分及び触媒第三成分

(ハ) 触媒第一成分、触媒第二成分及び触媒第三成分、

又は

(ニ) 触媒第一成分のみ

のいずれかよりなる担持触媒。

【請求項2】 水酸基化合物がグリセリン、グリセリン酸又はグリセリン酸の塩であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 水酸基化合物がタルトロン酸又はその塩であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 水酸基化合物がエチレングリコール、グリコール酸またはグリコール酸の塩であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 水酸基化合物がプロピレングリコール、ヒドロキシアセトン、乳酸又は乳酸の塩であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 水酸基化合物がグリセリンとエチレングリコールの混合物であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 (ハ)の触媒組成物の触媒第一成分がパラジウムと白金、触媒第二成分がヒスマス及び／又はテルル、触媒第三成分がセリウム及び／又はランタンである請求項1～6いずれか記載の製造方法。

【請求項8】 触媒組成物を充填した固定床反応装置で反応させることを特徴とする請求項1～6いずれか記載の製造方法。

【請求項9】 触媒組成物1重量部に対して0.5～10重量部の希釈剤で希釈して充填することを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 カルボキシシル基を有する重合物の重合平均分子量が、ゲル透過クロマトグラフィー法で500～1,000,000である請求項1～9いずれか記載の製造方法。

【請求項11】 カルボキシシル基を有する重合物のカルシウム捕捉能が100～600mg-CaCO₃/gであることを特徴とする請求項1～10いずれか記載の製造方法。

2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カルボキシシル基を有する重合物の製造方法に関する。さらに詳しくは、洗剤用ビルダー、中和剤、増粘剤、ポリマー原料、あるいは吸水性ポリマー原料等として有用なカルボキシシル基を有する重合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリアクリル酸又はマレイン酸との共重合物に代表されるポリカルボン酸は、カルボキシシル基を有する重合物として吸水性ポリマーを初め洗剤用ビルダーにも利用されているが、非生分解性であることが問題になってきている。米国モンサント社は高価なグリオキシル酸エステルを原料に生分解性ポリマーであるポリカルボン酸塩（ポリグリオキシル酸、ビルダーU）の合成研究を行い、特公昭62-37044号公報（USP4144226）に開示している。ビルダーUのカルシウム捕捉能は極めて大であり洗剤用ビルダーとして優れたものであるが、原料が高価格であることから実用性の点で問題が残されている。従って、ビルダーUのような生分解性高分子ビルダーを安価原料を利用して安価に製造することが出来ればその波及効果は測り知れないものである。

【0003】一方、ドイツ国公開公報第2347538号には、安価原料であるグリセリンから誘導されるポリグリセリンを酸化してなるポリグリセリン酸化物を生分解性ビルダーとして使用する方法が記載されている。しかし、一般にポリグリセリンの重合度は高々10であることから、該方法で得られるポリグリセリン酸化物中のカルボキシシル基の数は少なく、ポリカルボン酸としての機能、例えばキレート能が低位であり洗剤用ビルダーとしての性能は満足のものではない。

【0004】又、特開昭62-212423号公報と特開昭62-201926号公報には、エステル交換触媒の存在下、高温（200℃以下）、減圧下（50torr以下）にタルトロン酸又はそのエステルを脱水縮合する方法が記載されているが、かかる条件下では生成ポリマーの分解が起こりやすくなるため、温和な条件下（高温・常圧）で反応させ、生成ポリマーの分解がほとんどなく高いCa捕捉能を発現させる方法の開発が期待される。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる状況にかんがみ、本発明者等は安価原料であるグリセリン、グリセリン酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヒドロキシアセトン、乳酸、グリセリン酸の塩又は乳酸の塩を原料として、あるいはグリセリンの酸化物であるタルトロン酸、タルトロン酸の脱炭酸分解物又はエチレングリコールの酸化物であるグリコール酸、またはそれらの塩を原料として、所定の触媒組成物および酸化剤の存在

(3)

特開平7-41554

3

下に接触酸化させてカルボキシル基を有するモノマーを生成させるとともに重合反応を進行させた結果、多量のカルボキシル基を有する重合物が生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明の要旨は、

(1) 水酸基化合物を下記の触媒組成物および酸化剤の存在下に接触酸化させてカルボキシル基を有するモノマーを生成させるとともに、該モノマーを重合させることを特徴とするカルボキシル基を有する重合物の製造方法、

触媒組成物：パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第一成分とし、ヒスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第二成分とし、希土類元素から選ばれた一種以上の元素を触媒第三成分とし、

(イ) 触媒第一成分及び触媒第二成分

(ロ) 触媒第一成分及び触媒第三成分

(ハ) 触媒第一成分、触媒第二成分及び触媒第三成分、

又は

(ニ) 触媒第一成分のみ

のいずれかよりなる担持触媒、

(2) 水酸基化合物がグリセリン、グリセリン酸又はグリセリン酸の塩であることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、

(3) 水酸基化合物がタルトロン酸又はその塩であることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、

(4) 水酸基化合物がエチレングリコール、グリコール酸またはグリコール酸の塩であることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、

(5) 水酸基化合物がプロピレングリコール、ヒドロキシアセトン、乳酸又は乳酸の塩であることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、

(6) 水酸基化合物がグリセリンとエチレングリコールの混合物であることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、

(7) (ハ)の触媒組成物の触媒第一成分がパラジウムと白金、触媒第二成分がヒスマス及び/又はテルル、触媒第三成分がセリウム及び/又はランタンである前記(1)～(6)いずれか記載の製造方法、

(8) 触媒組成物を充填した固定床反応装置で反応させることを特徴とする前記(1)～(6)いずれか記載の製造方法、

(9) 触媒組成物1重量部に対して0.5～10重量部の希釈剤で希釈して充填することを特徴とする前記(8)記載の製造方法、

(10) カルボキシル基を有する重合物の重量平均分子量が、ゲル濾過クロマトグラフィー法で500～1,000,000である前記(1)～(9)いずれか記載の製造方法、並びに

4

(11) カルボキシル基を有する重合物のカルシウム補収能が100～600mg-CaCO₂/gであることとを特徴とする前記(1)～(10)いずれか記載の製造方法、に関する。

【0007】本発明における反応スキームについて、図1を用いて以下に説明する。まず、本発明における重合とは、主に酸化脱水素重合である。即ち、反応原料であるモノマーの前駆体(以下、モノマー前駆体と略す場合がある)の重合部位の活性水素が触媒表面上でバルクから供給される酸素と接触的に反応して水が生成して重合に直接関与するアルデヒド基またはカルボニル基を有するモノマー(以下、モノマーと略す場合がある)が触媒表面上に生成し、該モノマーの重合反応が進行するというものである。

【0008】本発明におけるモノマー前駆体としては、(1)グリセリン、グリセリン酸、またはグリセリン酸の塩、(2)タルトロン酸又はその塩、(3)エチレングリコール、グリコール酸、またはグリコール酸の塩、(4)プロピレングリコール、ヒドロキシアセトン、乳酸又は乳酸の塩が使用される。

【0009】グリセリン酸、タルトロン酸はグリセリンの酸化物であり、グリコール酸は、タルトロン酸の脱炭酸分解物又はエチレングリコールの酸化物である。これらは図1の反応スキームに示したように、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコールの接触酸化によって逐次的に生成するものであるため、グリセリンとエチレングリコール、プロピレングリコールが最も安価な初期原料となる。

【0010】また、直接重合に関与するモノマーとしては、グリセリン酸、タルトロン酸、グリコール酸、乳酸またはそれらの塩の接触酸化によってそれぞれ得られるタルトロン酸アルデヒド、ケトマロン酸、グリオキシル酸、ヒルビン酸またはそれらの塩であるが、これらのモノマーは、別途合成法により合成したものをを用いてもよい。

【0011】これらのモノマー前駆体を用いて生成するモノマーをさらに重合させて本発明の重合物を生成する反応機構については、完全には解明されていないが接触酸化についての従来の知見より図1のように推定される。即ち、本発明の反応は以下のように、(1)モノマー前駆体およびモノマーの生成のための酸化反応部、(2)カルボキシル基を有する重合物への重合部、および(3)重合物の脱炭酸分解部の三つに大別される。

【0012】モノマー前駆体およびモノマーの生成のための酸化反応部としては、例えばグリセリンの接触酸化に始まり、グリセルアルデヒドを経由してグリセリン酸が生成する。グリセリン酸はさらに酸化されて本発明におけるモノマーの一つであるタルトロン酸アルデヒドを生成する。あるいは、このタルトロン酸アルデヒドはさらに酸化されてタルトロン酸を生成し、次いで本発明に

50

(4)

特開平7-41554

5

おけるモノマーの一つであるケトマロン酸を生成する。また、タルトロン酸は脱炭酸分解によりグリコール酸を生成し、さらに本発明におけるモノマーの一つであるグリオキシル酸を生成する。

【0013】また、エチレングリコールを出発原料にした場合には、対応するアルデヒドを経てグリコール酸へ酸化されるが、これはタルトロン酸の脱炭酸分解で生成したものと同一のものである。グリコール酸はさらに酸化されてモノマーであるグリオキシル酸が生成する。

【0014】また、プロピレングリコールを出発原料にした場合には、ヒドロキシアセトン又は乳酸を経てモノマーであるビルビン酸が生成する。

【0015】カルボキシル基を有する重合体への重合部としては、上記の酸化反応ルートに対応して次の5つのルート (a) ~ (e) に大別される。

【0016】(a) タルトロン酸またはその塩をモノマー前駆体とする場合であり、このルートではその2級水酸基が酸化脱水素を受けながら、見かけ上ケトマロン酸をモノマーとする重合反応が進行する (ルート1)。これによりポリケトマロン酸 (I) またはその塩が重合物として生成する。

【0017】(b) グリセリン、グリセリン酸、またはグリセリン酸の塩をモノマー前駆体とする場合であり、このルートではモノマーとなるタルトロン酸アルデヒドまたはその塩がその直前のモノマー前駆体であるグリセリン酸またはその塩の1級水酸基の酸化によって生成し、そのアルデヒド基がエーテル結合に変換されながら重合反応が進行する (ルート2)。これによりポリタルトロン酸アルデヒド (III) またはその塩が重合物として生成し、さらにその2級水酸基が酸化されて重合物であるポリメソキサルアルデヒド (IV) またはその塩が生成すると推定される。

【0018】(c) タルトロン酸またはその塩自体も前記のように脱炭酸を受けてグリコール酸またはその塩になる。この場合、モノマー前駆体であるグリコール酸またはその塩は、さらに酸化されてグリオキシル酸またはその塩をモノマーとする重合反応が進行する (ルート3)。これによりポリグリオキシル酸 (II) またはその塩が重合物として生成する。又、エチレングリコールをモノマー前駆体とする場合もグリコール酸、グリオキシル酸を経て同様にポリグリオキシル酸 (II) を生成する。

【0019】(d) グリセルアルデヒドから生成するアルドールを経由し、カルボキシル基含有のアルドールカルボン酸 (V) が生成する場合である (ルート4)。この場合は pH が9以上で、反応温度が50℃以上で生成しやすいが生分解性を有していない。

【0020】(e) プロピレングリコール、ヒドロキシアセトン、乳酸または乳酸の塩をモノマー前駆体とする場合であって、いずれもビルビン酸を経由してポリビル

6

ビン酸 (VI) を生成する (ルート5)。

【0021】重合物 (I) および (IV) の脱炭酸分解部としては、ポリケトマロン酸 (I) やポリメソキサルアルデヒド (IV) またはそれらの塩が熱力学的に不安定とされていることから、高温下では容易に脱炭酸してポリグリオキシル酸 (II) またはその塩にまで分解すると推定される。このような反応スキームから明らかに、重合物の脱炭酸によるカルボキシル基の消失を出来るだけ抑制することが、多量のカルボキシル基を有する重合体を製造する上で効果的である。

【0022】また、本発明においてグリセリンとエチレングリコールの混合物 (例えば等モル混合物) を出発原料として使用した場合、ルート1~3に従って同様の重合反応が進行する。この場合、ルート1のケトマロン酸のホモポリマーに比べ、ケトマロン酸とグリオキシル酸とのランダム共重合物が生成するため重合性もよく、熱安定性のよい共重合物が生成する。

【0023】また、本発明においてはグリセリン、エチレングリコール、グリセリン酸、タルトロン酸またはグリコール酸またはそれらの塩等の原料の他、例えば1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール等の多価アルコール、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール、またはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類を共存させることができる。この場合も、本発明のカルボキシル基を有する重合物の主鎖にこれらの多価アルコール、一価アルコールの酸化物である対応するアルデヒドあるいはケトン、またはアルデヒド類の構造ユニットが取り込まれ (ランダム共重合)、生成ポリマーの熱力学的安定性によりグリセリンまたはその酸化物を出発原料とする場合よりも洗剤用高分子ビルダーとしては有効な場合がある。

【0024】本発明で使用する触媒組成物としては、白金系貴金属触媒が有効である。即ち、パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第一成分とし、ビスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第二成分とし、希土類元素から選ばれた一種以上の元素を触媒第三成分とする場合、(イ) 触媒第一成分及び触媒第二成分を組み合わせた触媒組成物、(ロ) 触媒第一成分及び触媒第三成分を組み合わせた触媒組成物、(ハ) 触媒第一成分、触媒第二成分及び触媒第三成分を組み合わせた触媒組成物、(ニ) 触媒第一成分のみからなる触媒組成物が使用される。

【0025】本発明のカルボキシル基を有する重合物は、熱的に不安定で脱炭酸分解を併発しやすいため、温和な条件下で酸化重合を進行せしめることの可能な低湿活性を有する前記のような貴金属触媒が特に有効である。しかし、他の一般の酸化触媒、あるいは無機、有機試剤

(5)

特開平7-41554

7

(酒酸化水素、過酢酸等)による酸化および酸化重合も併用することが出来る。

【0026】触媒第一成分及び触媒第二成分を組み合わせた触媒組成物(イ)は、酸素被毒による触媒活性の低下を抑制するという点において好ましい触媒組成物である。触媒第二成分としては、ビスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンが挙げられ、特に限定されるものではないが、アンチモン、ビスマス、テルルおよび鉛が特に有効である。例えば、パラジウムとビスマス又はテルルとの複合化により酸素被毒を回避して酸化

反応速度と原料の転化率を大きく向上させることが出来る。また、リンドラー触媒として知られる $Pb \cdot Pd / CaCO_3$ 触媒も本発明の触媒として使用出来る。特にビスマスとテルルおよびアンチモンが有用である。

【0027】本発明ではモノマー生成とともに重合反応を併発せしめるため、物質移動の影響が大きく出て、その結果生成ポリマーに由来する生成物被毒が重要な問題となる。物質移動の促進にあたっては、後述する希釈剤の併用、外層担持法、酸素供給量の制御等の3つの方法が提案されるが、これらは直接的な方法ではない。原子・分子レベルでポリマー由来の生成物被毒を抑制するためには、固体触媒表面における生成ポリマーと触媒表面との物理化学的相互作用を考慮する必要がある。それを考慮しつつ、生成ポリマーに由来する生成物被毒を解消することにより、固定床反応装置を重合反応に適用するという従来に無い新しい方法を提供することが出来る。

【0028】その具体的方法としては、表面科学に立脚して固体表面を改質するという発想が必要となり、この効果を達成するには、下地の主触媒元素の表面に触媒第二成分をいかに有効に高分散担持させるかどうかによって決定される。これは、下地金属と触媒第二成分の物性によって決定されるが、触媒調製方法に大きく依存するものである。本発明で採用している液相平衡吸着段階担持法は極めて有効な方法であり、触媒の大生産にも適用出来るものである。

【0029】これらの知見より、本発明における触媒第二成分としては、ビスマスが特に有効である。即ち、ビスマスが他の触媒第二成分と比較してパラジウムまたは白金に代表される主触媒元素の表面、特に(111)面において $ad-atom$ 構造、または $ad-layer$ 構造を取りやすく、その結果、生成ポリマーの吸着を大きく抑制していると考えられる。ビスマスのこの特性は、パラジウムまたは白金との二成分触媒のCO吸着量の測定により、ビスマスの場合は他の触媒第二成分であるテルル、鉛と違って、その吸着量がパラジウムまたは白金単独の場合に比べて1/5～1/6に激減し、さらにパラジウムまたは白金の分散度と表面積から求めた触媒表面の Pd/Bi 、 Pt/Bi の原子比が3になることから理解出来る。

【0030】触媒第一成分及び触媒第三成分を組み合わ

8

せた触媒組成物(ロ)は、高速反応性を達成させるという点から触媒第三成分を組み合わせたものである。希土類元素としては、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオビジウム等が有効である。これは、塩基性元素である希土類元素の添加により触媒第一成分であるパラジウム等が高分散状態になるとともに触媒表面上に塩基性が与えられ、その結果高速反応性が達成されるからである。

【0031】触媒第一成分、触媒第二成分及び触媒第三成分を組み合わせた触媒組成物(ハ)は、前記の(イ)と(ロ)の触媒組成物の性質を共に備えた組成物であり、酸素被毒による触媒活性の低下の抑制と高速反応性の達成効果が得られる。このような触媒組成物としては、特に限定されるものではないが、例えば $Ce \cdot Bi \cdot Pd$ 、 $Ce \cdot Te \cdot Pd$ 、 $Se \cdot Bi \cdot Pd$ 、 $Ce \cdot Bi \cdot Se \cdot Pd$ 、 $Ce \cdot Bi \cdot Te \cdot Pd$ 、 $Bi \cdot Pt \cdot Pd$ 、 $Ce \cdot Bi \cdot Pt \cdot Pd$ 、等が例示される。

なかでも(ハ)の触媒組成物としては、触媒第一成分がパラジウムと白金、触媒第二成分がビスマス及び/又はテルル、触媒第三成分がセリウム及び/又はランタンであるものが好適に用いられる。また、このように本発明においては、触媒第一成分を複数個、特に白金を助触媒として併用することにより低湿活性な触媒系に改質することが出来る。特に $Ce \cdot Bi \cdot Pt \cdot Pd$ の4成分触媒は低湿活性と重合活性が顕著であり、高いCa捕捉能を有するポリカルボン酸を与える。

【0032】即ち、触媒第一成分としてパラジウムと白金の2種を併用し、触媒第二成分としてビスマスおよび触媒第三成分としてセリウムを使用する $Ce \cdot Bi \cdot Pt \cdot Pd$ の4成分触媒(触媒組成物(ハ))は、個々の元素の機能が高度に複合化された高性能低湿活性触媒の1つであり、各元素は以下の機能を有する。

Ce : Pd と Pt の高分散化剤、塩基性付与剤

Bi : 酸素被毒抑制剤、生成物被毒抑制剤

Pt : 低湿活性化剤

Pd : 1級水酸基酸化能(塩基性下において)、主触媒元素

$Bi \cdot Pt$: 2級水酸基酸化能(酸性下において)

【0033】この4成分触媒は1級水酸基酸化能を発現する $Ce \cdot Bi \cdot Pd$ 触媒システムと2級水酸基酸化能を発現する $Bi \cdot Pt$ 触媒システムとの複合より成る。従って、例えばグリセリンを出発原料にした場合、グリセリンの1級水酸基が $Ce \cdot Bi \cdot Pd$ 触媒により酸化されて生成したタルトロン酸の2級水酸基を $Bi \cdot Pt$ 触媒が効率良く酸化してケトマロン酸に誘導する。主触媒元素としてのパラジウムに対する他の成分(Pt 、 Bi 、 Ce)の組成により触媒性能と生成物の組成を大きく制御することが出来る。

【0034】本発明における触媒組成物は、触媒組成物(ニ)に示されるように、例えばパラジウムを単独で使

(5)

特開平7-41554

9

用しても良いが、好ましくは触媒第二成分との複合化（触媒組成物（イ））、触媒第三成分との複合化（触媒組成物（ロ））、さらに触媒第二成分および触媒第三成分との複合化（触媒組成物（ハ））により、さらに、各触媒成分を2種以上併用することにより飛躍的に触媒活性と選択性を向上させることが出来る。

【0035】本発明における多成分触媒の組成は、重要であり触媒活性に大きな影響を与える。従って、触媒第一成分に対する触媒第二成分のバルクの原子比R1は、触媒第二成分の種類により、次の範囲が選択される。触媒第二成分がセレンの場合は、R1は0.05~0.3、好ましくは0.05~0.10である。触媒第二成分がテルル、ビスマス、アンチモン、スズの場合にはR1は0.05~1.5、好ましくは0.1~0.5である。触媒第二成分がビスマスまたはテルルの場合の最適のR1は0.2であり、この時表面構造は $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ 構造をとっていることと鑑定される。

【0036】触媒担持量は生成する重合物の分子量に影響を与え、低担持量の方が分子量が大きくなる傾向にある。触媒第一成分の担持量は、全担持触媒（触媒担体を含む）中、通常0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、特に好ましくは0.1~3重量%である。なかでも触媒第一成分がパラジウムの場合は、単独で用いる場合、あるいは触媒第二成分、触媒第三成分と併用して複合化させる場合のいずれも0.5~10重量%が好ましく、1~6重量%が更に好ましい。0.5重量%未満では反応速度が遅く、10重量%を超えるとコストの面で問題となる。触媒第二成分の担持量は既述のR1に依存するが、触媒活性の点より、通常0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、特に好ましくは0.5~3重量%である。

【0037】触媒第一成分に対する触媒第三成分のバルクの原子比R2は触媒活性の点より、通常0.01~1.0、好ましくは0.05~0.5、さらに好ましくは0.1~0.3である。触媒第三成分の担持量は、触媒活性の点より、通常0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%、特に好ましくは0.3~1.5重量%である。

【0038】本発明における触媒組成物は、通常の含浸法、共含浸法、浸漬法、共沈法により、触媒成分を水中で触媒担体に担持させ、ホルマリン、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、水素、低級アルコール（メタノール、エタノール、グリセリン、エチレングリコール等）等による還元処理を行う等、通常の方法によって容易に調製することが出来る。特に、水溶液中で触媒担体に触媒成分を担持させる場合、担持後、触媒前駆体を脱水乾燥させることなく、水中で分散状態のまま還元処理を行うことにより活性の高い触媒が出来やすい。

【0039】触媒調製にあたって、主に触媒担体の外層に触媒成分が担持された外層担持（eg shell 50

10

型）は、本発明の反応が重合反応であることから物質移動的に非常に有効である。この外層担持の効果は酸系被毒抑制剤として使用する触媒第二成分のビスマスが特に有効である。これは、前述のようにビスマスが他の触媒第二成分と比較してad-atom構造、またはad-layer構造を取りやすく、その結果、生成ポリマーの吸着を大きく抑制することに由来すると考えられる。ビスマスのこの特性は、パラジウムとの二成分触媒のCO吸着量の測定により、ビスマスの場合は他の触媒第二成分であるテルル、鉛と違って、その吸着量がパラジウム単独の場合に比べて前述のように激減することからも理解することが出来る。外層担持触媒の表面構造は、その調製方法に大きく依存するが、基本的には主触媒元素であるパラジウムと触媒第二成分の表面物性に依存する。外層担持触媒の調製にあたっては、担持時間も重要な因子となる。本発明で行う液相平衡吸着段階担持法においては担持時間を5時間以下、好ましくは2時間以下にするのがよい。

【0040】触媒担体としては、活性炭、カーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、モレキュラーシープ、石綿、希土類元素の酸化物等が挙げられるが、高表面積を有する活性炭、カーボンブラック、アルミナおよびシリカがより好ましい。これらの中でも、特に活性炭が有効である。

【0041】本発明で使用する触媒担体としての活性炭は、ヤシ殻、木質系、石炭系、ビート炭系もしくは石油ピッチ系等のいずれの原料に由来するものでもよいが、特に強熱炭もしくは灰分含量の低いヤシ殻系、木質系や石油ピッチ系が有効である。また、活性炭は水蒸気賦活もしくは薬品賦活のいずれの方法で賦活したものでもよいが、水蒸気賦活品の方が担体として有効な場合がある。本発明で使用する触媒担体としての活性炭は市販のものをそのまま使用することも出来るが、適当な前処理、例えば酸処理等により細孔分布を調整したり灰分を低減した後に使用してもよい。本発明で使用する市販の粒状及び粉末活性炭としては一般の水処理用及び水溶性の食品精製用のものが使用され、例えば、武田薬品製の粒状白炭シリーズ（WH, SX, KL）及びカルボラフインを代表とする粉末活性炭、ノリット社製の粒状活性炭（ROX, RAX, DARGO, C, ELORIT等）及び粉末品の（AZO, FN, ZN等）、呉羽化学製ビーズ状成形活性炭（BAC）が挙げられる。

【0042】また、市販のカーボンブラックも本発明における反応を実施する際の触媒担体として有効であり、例えば、キャブラック社製のカーボンブラックが挙げられる。しかし、本発明に用いられる活性炭及びカーボンブラックは特にこれらの活性炭及びカーボンブラックに限定されるものではない。

【0043】本発明における反応温度は極めて重要な因子であり、本発明のカルボキシル基を有する重合物の収

(7)

特開平7-41554

11

率を大きく左右する。即ち、重合物中のカルボキシル基の脱炭酸による分解を出来るだけ抑制するには、反応スキームの酸化反応部および重合部ともに出来るだけ低温で反応を実施することが望ましい。反応温度は $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で実施することが出来るが、生成する重合物の脱炭酸分解を出来るだけ抑制するため、好ましくは $-10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ で実施するのがよい。

【0044】即ち、本発明においては、反応温度が低い程重合物が生成しやすく、脱炭酸による炭酸ナトリウムの副生も数%以下に保つことが出来る。また、モノマー生成段階と重合物生成段階の最適反応温度が異なり、前者は 60°C 以下、後者は 30°C 以下が良いが、重合物の生成を優先するためには出来るだけ低温で行うのが良い。更に、低温の方が酸素の溶解度の点からも有利となる。従って、本発明における低温活性の触媒組成物を使用することにより、高温での酸化重合を効率よく進行せしめることが出来る。反応時間は反応温度、触媒の種類およびその濃度等に大きく依存するが、通常1～30時間が好ましい。

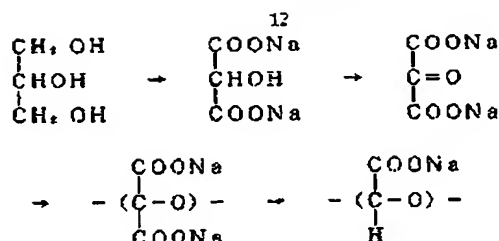
【0045】本発明における反応はカルボキシル基生成工程は塩基性雰囲気での水溶液下で実施するため、生成する重合物は一般にカルボン酸塩となる。従って、適用する反応温度において生成する重合物の溶解度を考慮して出発原料の濃度を設定するのが好ましい。即ち、原料濃度は通常1～80重量%が好ましく、5～50重量%がより好ましい。原料濃度が1重量%未満では得られる重合物の濃度が薄すぎて実用的ではなく、80重量%を越えると粘度が高くなりすぎて物質移動速度が低下し、その結果、反応速度が大きく低下する。また、反応溶媒としては水を使用するのが生産性および効率の点から有効である。

【0046】本発明における反応において、塩基性雰囲気下で酸化反応によるモノマー前駆体およびモノマーの合成および酸化重合反応を進行せしめるには、それに要するアルカリ剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、アンモニア等が使用される。

【0047】この場合、アルカリ過剰率は重要な反応因子となり反応時のpHを支配するとともに、本発明の重合物の構造と重合度に大きく影響を与え、その結果洗剤用ビルダーとしてのCa捕捉能に大きな影響を与える。例えば、グリセリンを出発原料として下式のように本発明を実施した場合、アルカリ剤としての例えば水酸化ナトリウムはグリセリンの2倍モル使用する。

【0048】

【化1】



【0049】その結果、ポリケトマロン酸までは水酸化ナトリウムは等量消費されるが、ポリケトマロン酸は熱力学的に不安定であるためカルボキシルの一部が脱炭酸分解しやすい。その結果、グリオキシル酸骨格が重合物鎖中に存在し余剰の水酸化ナトリウムが生成する。この余剰水酸化ナトリウムは、通常脱炭酸分解した二酸化炭素と反応して炭酸水素ナトリウムや炭酸ソーダを生成する。

【0050】従って原料がグリセリンの場合には、水酸化ナトリウムの仕込み等量比はグリセリンに対して0.50～0.90が好ましい。また、エチレングリコールを原料とした場合には水酸化ナトリウムは0.5等量以下でよく、グリセリンとエチレングリコールを混合したものを原料とする場合には、以上の点を踏まえて水酸化ナトリウムの過剰率を調整し、反応混合物水溶液のpHが本発明の条件に合うように設定するのが好ましい。

【0051】反応時のpHは、重合物(I)～(IV)および(VI)を製造する場合、モノマー生成時には7～13の塩基性下の方が好ましい。一方、重合時はpHは7以下がよく、好ましくは6.0～2.5、特に好ましくは4.5～3.0が良い。

【0052】他方、重合物(V)を製造する場合はモノマー生成、重合時ともにpH9～14が好ましい。例えば、撹拌槽型反応装置を使用して重合物(I)～(IV)および(VI)を製造する場合、反応初期のモノマー生成が主の時点ではpHを7～10に、反応中期～末期にかけての重合反応が主の時点ではpHが7以下になるように原料(アルカリ剤、酸化剤)供給速度を制御するのがよい。

【0053】又、固定床反応装置を使用して重合物(I)～(IV)および(VI)を製造する場合、反応塔上段ではモノマー生成が主に進行し、反応塔中～下段では重合反応が主に進行する。この場合、反応塔の高さ方向のpHは上段から下段に向かって大きく下降する傾向にあり、必要に応じて反応塔中段の複数箇所より原料供給(アルカリ剤、酸化剤)を行い、反応塔出口の反応混合物のpHを6.5～2.0に維持するのが好ましい。一方、重合物(V)を固定床反応装置で製造する場合は、出口pHを9～14、好ましくは10以上に維持するのがよい。

【0054】本発明で用いる酸化剤としては純酸素、純酸素と窒素との混合ガス、又は空気が使用でき、特に限

(8)

特開平7-41554

13

定されるものではないが空気が経済的である。

【0055】本発明の反応においては反応初期はグリセリンの酸化物であるモノマーが主に生成するが、反応中期から末期においてはこれらのモノマーを原料とする重合反応が進行する。従って、高分子生成過程においては物質移動の影響が顕著となり、その結果、生成物被毒に由来して反応性が大きく低下するため、酸素供給量は等量では不十分となる場合がある。酸素供給量は生成高分子の分子量の増大とともに増加させるのがよく、好ましくは等量の3倍以下、特に好ましくは等量の0.5~2

10 倍に設定するのが良い。過度の酸素供給量の増大は逆に酸素による触媒の自己被毒を併発する。

【0056】本発明における反応は、触媒組成物の形態によって攪拌槽式反応器、固定床反応器（トリクルベッド）のいずれでもよい。なお、固定床反応装置を使用する時は希釈剤（反応不活性な粒状物）で本発明の触媒組成物を希釈して充填するのが好ましい。このとき、触媒組成物が、触媒組成物1重量部に対して0.5~20重量部の希釈剤で希釈されていることが好ましく、より好ましくは4~15重量部である。希釈剤で希釈することにより生成重合物の吸着に由来する生成物被毒が著しく緩和され、高い生産性を達成することが出来る。希釈剤で希釈しない場合には、触媒表面上の重合物の滞留が大となり、物質移動速度が大きく低下することにより反応速度が激減する場合がある。

【0057】また、このように固定床反応装置に触媒を充填するにあたって、触媒を希釈剤と混合して充填することにより触媒有効係数も増大し、その結果触媒活性が2~3倍に増大することがある。

【0058】希釈剤の材質としては本発明の反応に悪影響を及ぼさないものならよく、例えば磁器、セラミックス、重合物、ガラスまたは金属等の反応不活性な粒状物が挙げられる。希釈剤の粒子径は特に限定されないが、触媒担体の1/2~5倍までの粒径が好ましい。

【0059】反応器の選択は特に限定されないが、得られる重合物の重量平均分子量が、特に100,000以上で高粘性の重合物が生成する場合には、攪拌槽式反応器の適用が好ましい。しかし、重量平均分子量が500~100,000程度の場合には固定床反応器が適用でき、この場合には触媒分館工程が簡略化出来るというメリットがある。

【0060】次に、本発明における反応方法について、出発原料としてグリセリン水溶液を用いる場合の例を挙げて説明する。反応を攪拌槽式反応器を用いて実施する場合、攪拌装置、温度計、pHメーター、原料ガス（酸素、空気等）導入管、戻ガスラインの付いた攪拌槽式回分反応器にグリセリン水溶液と触媒組成物を仕込み、所定温度に設定して、酸化剤としての酸素または空気をバブリング導入させ、所定のpHに維持するよう水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加する。所定時間反応させ

14

ることにより酸化反応によるモノマー生成と共に、重合反応が進行し本発明のカルボキシル基を有する重合物が生成する。

【0061】また、トリクルベッド方式の固定床反応器を使用する場合は、例えば成形した触媒組成物を希釈剤と混合して反応塔に充填し、本発明の酸化反応を実施する前に充填触媒の再活性化処理を行うのが好ましい。この理由は触媒調製時に還元処理した触媒が保存期間中に表面が酸化され触媒活性が低下している場合があるからである。再活性化の実施にあたっては、本反応の原料の1つである塩基性物質（水酸化ナトリウム等）の供給無しに、例えば出発原料であるグリセリン、エチレングリコール等の水酸基化合物の5~20重量%水溶液を空気供給下に常温~50℃の温度で反応塔に一昼夜供給することによって達成される。この触媒再活性化後は、反応塔の塔頂よりグリセリン水溶液、水酸化ナトリウム水溶液および酸化剤としての酸素または空気を下向き並流で供給すればよい。この場合、両原料水溶液の合計流速での液空間速度は0.5~0.01h⁻¹、好ましくは0.2~0.05h⁻¹に設定する。

【0062】原料供給開始後24~48時間目までの生成物の組成はモノマーが40~60重量%であり、重合物成分は60~40重量%であるが、時間の経過とともにモノマー分は減少していき、これと並行して得られる重合物のCa捕捉能が大きく増大していく。反応生成物中のモノマー含量の経時変化はHPLC（高速液体クロマトグラフィー）とGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によってモニターすることが出来るが、重合物生成によりHPLCのベースラインは通常大きく乱れる。

【0063】また本発明の反応実施時のpHが9を越える場合には、アルドールカルボン酸（反応スキームのV）の生成が促進されるが、この重合物もカルボキシル基を有するため、生分解性は無いがCa捕捉能を有する。

【0064】得られる重合物の反応混合物からの分離は、凍結乾燥による脱水やメンブランフィルターを使用した透析法やイソプロピルアルコール、エタノール、メタノール等の溶剤を使用する溶剤再沈殿法で行うことが出来る。反応混合物を凍結乾燥や溶剤再沈殿法によって再沈殿を行った場合、溶剤分離後、乾燥を行うことにより本発明における重合物を白色粉末として得ることが出来る。しかしながら、本発明における重合物を洗剤用のビルダーとして使用する場合は、反応塔から出た酸化重合物混合液の水溶液は重合物を分離することなく、洗剤スラリーに配合して噴霧乾燥して用いることができる。

【0065】このようにして得られる重合物の重量平均分子量は、ゲル透過（GPC）分析により500~1,000,000にまで達し、従来のポリグリセリンのそ

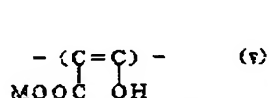
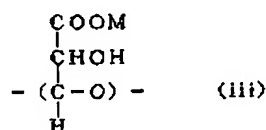
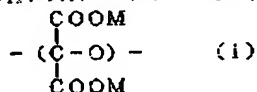
(9)

特開平7-41554

15

れ(分子量500~1000)を遙かに越えるものである。しかし、洗剤用ビルダーとして用いる場合はキレート能の点から1000~10万が好ましく、2000~2万が特によい。本発明で得られる重合物のGPC測定に当たっては、特に末端安定化処理を行っていない場合、カラム内で容易に吸着したり、充填剤の種類によっては脱炭酸分解する場合があるため、測定に当たっては最適なカラム系を選択する必要がある。

【0066】本発明における重合物は、その赤外吸収スペクトルから、カルボキシレートのカルボニル振動およびエーテル結合の振動の吸収ピークが得られ、プロトンNMRおよび C_{13} NMRスペクトルからは、そ*



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等を表わす。)

【0069】また、本発明において反応混合物からモノマー成分を除去した重合体は、100~600mg-CaCO₃/gという高いイオン交換能を有することから、洗剤用ビルダーとして有用である。

【0070】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。以下の実施例において触媒担持量に※ポリマー収率(モル%)=

$$\left(1 - \frac{\text{反応物中の水酸基化合物} + \text{モノマー} + \text{モノマー前駆体 (wt)}}{\text{仕込水酸基化合物 (wt)}} \right) \times 100$$

【0072】また、実施例において行った各分析等は以下の方法により行った。

(重合物の分析) 反応混合物をエチルアルコールを用いる溶剤再沈澱法によって再沈澱を行い、溶剤分離後、乾燥を行った。得られた吸湿性の白色粉末について赤外吸収スペクトル、NMRスペクトル、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって分析を行った。なお、GP

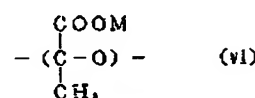
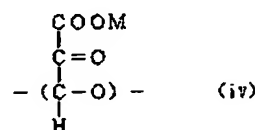
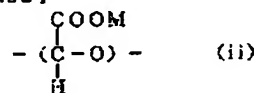
16

*それぞれエーテル性炭素に結合したプロトンとエーテル性炭素の吸収ピークが得られる。このことから本発明における重合物は、多量のカボキシル基を有する重合体であることが判明している。

【0067】その構造は、式(i)、式(ii)、式(iii)、式(iv)、式(v)、式(vi)で表されるいずれかの、又は2種以上の構造単位を含む構造からなることが推定される。これは酸化反応下に重合反応が進行することによるものであり、本発明の製造方法の特徴の一つである。

【0068】

【化2】



※開示して表示する%は重量%を示す。また、水酸基化合物の転化率とは、仕込み水酸基化合物に対して酸化反応で消費されたモル数の割合を表す。また、転化率についての%は、全て重量%とする。また、ポリマー収率とは、反応混合物中に残存する水酸基化合物、モノマーおよびモノマー前駆体のモル基準残存率を除いた値である。

【0071】

【数1】

C測定条件を以下に示す。

・カラム : G 2000SW-G 4000SW(京ソー製シリカゲル充填カラム) なお、重合物の分析を行う前にナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物の水溶液をカラムに通液して、この縮合物をシリカゲルに吸着させることが必要である。

・溶媒 : 0.1M-NaCl水溶液/アセトニトリ

(10)

特開平7-41554

17

ル=7/3

・流速 : 0.8 ml/min
 ・温度 : 25℃
 ・検出器 : UV-8011 (京ソニ製), 210nm
 にて測定

・試料濃度 : 0.1%水溶液

【0073】(HPLCによる定量分析) HPLCの条件を以下に示す。

・高速液体クロマトグラフィー : D-2500/L-6000型日立製作所(株)製
 ・ディテクター : L-3300型(RIモニター)
 ・カラム : C-610S
 ・溶剤液 : 0.5%リン酸水溶液 (0.5 ml/min)
 ・圧力 : 10 Kg/cm²
 ・温度 : 50℃

【0074】(Ca捕捉能)以下の実施例において分取された重合物を用いて、そのCa捕捉能を以下の方法により測定した。即ち、分取した重合物の水溶液を凍結乾燥し、重合物の乾燥品を得た。その0.1gを精秤し、0.1M-NH₄Cl-NH₄OH緩衝液(pH10.0)により、100mlとし重合物水溶液を得た。この溶液にカルシウムイオン電極を挿入後、マグネティックスターラーでの攪拌下、CaCO₃換算で20,000ppmに相当するCaCl₂水溶液(pH10.0)をビュレットにより滴下し、イオンアナライザーにより液中Caイオン濃度を測定した。Ca捕捉能は、滴定量-残存Caイオン濃度の関係を作図し、その変曲点より求めた。

【0075】(触媒組成物の調製) 武田薬品工業(株)の木質系活性炭、WH₂C(比表面積:1200m²/g、高密度:500/リットル、細孔容積:0.8ml/g)を触媒担体としたときの0.9%Ce・3.0%B_i・3.0%Pd/Cよりなる三成分触媒を以下の方法により調製した。120℃で一昼夜、熱風乾燥した活性炭93gを1250mlのイオン交換水に分散させた。一方、塩化セリウム(CeCl₃・7H₂O)2.4g、塩化ビスマス(BiCl₃)4.5gおよび塩化パラジウム(PdCl₂)5.0gを、150mlのイオン交換水に塩酸26mlを添加した塩酸水溶液に攪拌下、均一に溶解させた。得られた触媒成分の褐色均一溶液を活性炭の水分散液に添加し、攪拌下、5時間、室温で触媒成分の担持操作を行った。上澄み液は無色透明になった。得られた触媒前駆体の還元処理を行うため、触媒前駆体の水分散液を20%水酸化ナトリウム水溶液でpHを約12に維持し、37%ホルマリン水溶液20mlを添加した。攪拌下、80℃まで昇温し、80℃で30分間還元処理を行った。得られた触媒は室温まで放冷し1500mlのイオン交換水で3回洗浄し、減圧濾過した。以上の操作により、約50%含水率の0.9%Ce・3.0%B_i・3.0%Pd/C触媒が乾燥品換算で100g得られた。なお、本実施例における他の触媒組成物についても同様の操作で調製した。

18

9%Ce・3.0%B_i・3.0%Pd/C触媒が乾燥品換算で100g得られた。なお、本実施例における他の触媒組成物についても同様の操作で調製した。

【0076】実施例1

触媒組成物の調製例で調製した0.9%Ce・3.0%B_i・3.0%Pd/C触媒をジャケット付きの内径20mm、高さ700mmの200mlのパイレックス製固定床反応塔に、乾燥品換算で100g充填した。反応温度を50℃に設定し、反応塔塔頂より50%グリセリン水溶液100部と30%水酸化ナトリウム水溶液130部の混合溶液を、液空間速度(LHSV)0.07h⁻¹の流速で、酸素ガスを5Nリットル/hの流速で下向き並流で供給した。40時間後、反応塔出口より無色透明の粘調液体(pH10~11)が引出された。この液体を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、グリセリンは転化率100%、残存タルロン酸の選択率は30%、グリセリン酸選択率は25%であった。一方、GPC(gel permeation chromatography)でこの粘調液体を分析(図2)したところ、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基連の重畳平均分子量が4.503×10⁴のポリマーが5.2重量%、7.324×10⁴のポリマーが6.8重量%(合計12重量%)存在することを確認した。この粘調液体の選析を行いポリマー成分を分取した。得られたポリマーの赤外吸収スペクトルより、カルボキシレートおよびエーテル結合の存在を確認し、さらにプロトンNMRとC₁₃NMRスペクトルよりエーテル結合の炭素と水素の存在を確認した。これらの結果から、得られたポリマーの構造が既述の式(1)~式(1v)の構造単位よりなることが推定された。また、Caイオン捕捉能を測定した結果、分取ポリマー単位重量当たり440mg-CaCO₃/gを与えた。

【0077】実施例2

50%グリセリン酸水溶液100部、26%水酸化ナトリウム水溶液130部の混合溶液を使用すること以外は、実施例1と同じ条件で反応を行った。反応混合物のGPC測定によりポリスチレンスルホン酸ナトリウム基連の重畳平均分子量が62,000のポリマーが16%存在することが分かった。選析分離して得られたポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(1)~式(1v)の構造単位よりなることが推定された。また、Caイオン捕捉能を測定した結果、分取ポリマー単位重量当たり460mg-CaCO₃/gを与えた。

【0078】実施例3

触媒組成物が0.9%Ce・1.5%Te・3.0%Pd/Cである以外は、実施例1と同様にして反応を行った。反応塔出口から引出した無色透明の粘調液体(pH約10)をHPLCにより分析したところ、グリセリンは転化率100%、残存タルロン酸の選択率は15

(11)

特開平7-41554

19

%、グリセリン酸選択率は22%であった。一方、GPC測定によりポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準の重量平均分子量が58,000のポリマーが25%存在することを確認した。透析分離後のポリマーの赤外吸収スペクトルより、カルボキシレートおよびエーテル結合の存在を確認し、さらにプロトンNMRと ^{13}C -NMRスペクトルよりエーテル結合の炭素と水素の存在を確認した。これらの結果から、得られたポリマーの構造が既述の式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。また、Caイオン捕捉能を測定した結果、分取ポリマー単位重量当たり450mg-CaCO₃/gを与えた。

【0079】実施例4

50%タルトロン酸水溶液100部、23%水酸化ナトリウム水溶液130部の混合溶液を使用すること以外は、実施例3と同じ条件で反応を行った。反応混合物のGPC測定よりポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準の重量平均分子量が47,000のポリマーが19%存在することが分かった。ポリマー成分を透析分離して得られたポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。また、Caイオン捕捉能を測定した結果、分取ポリマー単位重量当たり450mg-CaCO₃/gを与えた。

【0080】実施例5

種々の触媒組成物(1.5%Te・3.0%Pd/C、1.5%Ce・3.0%Pd/C、3.0%Pd/C)について実施例1と同様に反応を行った。各触媒組成物について、分取したポリマーの重量平均分子量はそれぞれ、58,000、43,000、40,000であった。表1にポリマーの収率とCaイオン捕捉能をまとめた。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。

【0081】実施例6

25%グリセリン水溶液100部と15%水酸化ナトリウム145部の混合水溶液を使用し、触媒組成物として0.75%Pt・3.0%B・3.0%Pd/Cを使用し、反応温度を25℃にする以外は実施例1と同様に反応を行った。表1にポリマー収率とCaイオン捕捉能をまとめた。反応塔出口溜出物のpHは5.6であった。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。

【0082】実施例7

触媒組成物が0.8%Ce・1.5%B・0.75%Pt・3.0%Pd/Cであること以外は実施例6と同様に反応を行った。表1にポリマー収率とCaイオン捕捉能をまとめた。反応塔出口溜出物のpHは5.6であった。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。

20

ル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。

【0083】実施例8

第1反応塔(実施例1で用いたものと同様の反応器)の触媒組成物が0.8%Ce・1.5%B・0.75%Pt・3.0%Pd/C、第2反応塔(実施例1で用いたものと同様の反応器)の触媒組成物が0.6%B・3.0%Pt/Cであること以外は実施例6と同様に反応を行った。第1反応塔を出た反応混合物はそのまま同じ流速で第2反応塔に導入した。反応塔出口溜出物のpHは3.5であり受器の中に白色結晶が析出していた。このものはHPLCによりケトマロン酸と同定された。表1にポリマー収率とCaイオン捕捉能をまとめた。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。

【0084】実施例9

グリセリンとエチレングリコールをモル比で1:1に混合すること以外は実施例8と同様に反応を行った。反応塔出口溜出物のpHは3.5であった。表1にポリマー収率とCaイオン捕捉能をまとめた。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。

【0085】実施例10

グリセリンと1,2-プロピレングリコールをモル比で1:1に混合すること以外は実施例9と同様に反応を行った。反応塔出口溜出物のpHは3.5であった。表1にポリマー収率とCaイオン捕捉能をまとめた。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。

【0086】実施例11

実施例7の触媒組成物を直径0.8mmのガラスビーズを希釈剤として、重量換算で4倍に希釈して実施例1で使用する反応塔に充填すること以外は実施例7と同様に反応を行った。反応塔出口溜出物のpHは5.4であった。表1にポリマー収率とCaイオン捕捉能をまとめた。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。

【0087】実施例12

温度計、攪拌器、ガス導入口、サンプリング口、排ガス口をセットした1リットルの丸底フラスコに25%グリセリン15%水酸化ナトリウム混合溶液を500g、実施例7で使用する触媒組成物を100g仕込み、反応温度25℃、酸素供給速度1リットル/hで20時間反応した。反応混合物のpHは7.2であった。ポリマー収率とCaイオン捕捉能を表1にまとめた。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトル

(12)

特開平7-41554

21

より式 (i) ~ 式 (iv) の構造単位よりなることが推定された。

【0088】実施例13

実施例12において触媒組成物を0.6% Bt、3.0% Pt/C、100gと交換し、空気供給速度を3.0リットル/hにし、実施例12の反応物を原料として使用すること以外は実施例12と同様に反応した。反応混合物のpHは6.2であった。ポリマー収率とCaイオン捕捉能を表1にまとめた。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式 (i) ~ 式 (iv) の構造単位よりなることが推定された。

【0089】実施例14

原料がエチレングリコールであること以外は実施例7と同様に反応を行った。ポリマー収率とCaイオン捕捉能を表1にまとめた。反応塔出口溜出物のpHは5.3であった。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式 (vi) の構造単位よりなることが推定された。

【0090】実施例15

原料がグリコール酸であること以外は実施例7と同様に反応を行った。ポリマー収率とCaイオン捕捉能を表1にまとめた。反応塔出口溜出物のpHは5.3であった。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式 (iv) の構造単位よりなることが推定された。

【0091】実施例16

原料がプロピレングリコールであること以外は実施例7と同様に反応を行った。ポリマー収率とCaイオン捕捉能を表1にまとめた。反応塔出口溜出物のpHは5.7であった。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペク

22

トル、NMRスペクトルより式 (vi) の構造単位よりなることが推定された。

【0092】実施例17

原料がヒドロキシアセトンであること以外は実施例7と同様に反応を行った。ポリマー収率とCaイオン捕捉能を表1にまとめた。反応塔出口溜出物のpHは6.2であった。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式 (vi) の構造単位よりなることが推定された。

10 【0093】実施例18

原料が乳酸であること以外は実施例7と同様に反応を行った。ポリマー収率とCaイオン捕捉能を表1にまとめた。反応塔出口溜出物のpHは5.7であった。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式 (vi) の構造単位よりなることが推定された。

【0094】実施例19

実施例1で40%水酸化ナトリウム水溶液を使用し、反応温度を60℃にすること以外は同一の条件で反応を行った。20時間後、反応塔出口より褐色の反応液 (pH 13) が溜出した。この液をHPLCで分析したところグリセリン転化率は100%であった。GPC分析の結果、ポリスチレンスルホン酸基連の重量平均分子量が4500のポリマーが37重量%存在することを確認した。なお、ポリマー成分の構造は赤外スペクトルとNMRスペクトルより式 (v) の構造よりなることが推定された。また、反応混合物のCaイオン捕捉能は120mg-CaCO₃/gであった。

【0095】

20 【表1】

(13)

特開平7-41554

23

24

実施例	触媒組成物	原料	収率 (%)	MW	ポリマー基準 Cat増産能 (mg-CatO ₂ /g)
1	0.9%Ce ₂ 0.8Bi ₃ 0.8Pd	メチル	12	45,000 7,300	440
2	0.9%Ce ₂ 0.8Bi ₃ 0.8Pd	メチル酸	16	62,000	460
3	0.9%Ce ₂ 1.5%Te ₃ 0.8Pd	メチル	25	58,000	450
4	0.9%Ce ₂ 1.5%Te ₃ 0.8Pd	メチル酸	19	47,000	450
5	1.5%Te ₃ 0.8Pd 1.5%Ce ₂ 0.8Pd 3.0%Pd	メチル メチル メチル	12 8 6	58,000 43,000 40,000	420 440 410
6	0.75%Pt ₃ 0.8Bi ₃ 0.8Pd	メチル	32	20,000	380
7	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd	メチル	55	22,000	450
8	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd + 0.6%Bi ₃ 0.8Pt	メチル	5 17 3 30 25	660,000 82,000 37,000 20,000 6,000	425
9	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd + 0.6%Bi ₃ 0.8Pt	メチル +エチルアルコール	3 25 8 40	700,000 90,000 33,000 8,000	380
10	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd + 0.6%Bi ₃ 0.8Pt	メチル +エチルアルコール	3 5 11 22 19	600,000 170,000 39,000 13,000 4,000	355
11	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd (希釈剤で4倍希釈)	メチル	4 9 17 32	640,000 72,000 24,000 8,500	450
12	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd	メチル	7	11,000	305
13	0.6%Bi ₃ 0.8Pt	実施例12の 反応物	53 25	32,000 8,000	420
14	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd	エチルアルコール	24	18,000	310
15	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd	メチル酸	26	18,000	335
16	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd	メチルアルコール	25	21,000	300
17	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd	ヒドロキシメチル	20	17,000	260
18	0.8%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.75%Pt ₃ 0.8Pd	乳酸	23	18,000	320
19	0.9%Ce ₂ 1.5%Bi ₃ 0.8Pd	メチル	37	4,500	120

【0096】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、安価な原料を用いて、高いイオン交換能等の特異な機能を持つ、生分解性の洗剤用ビルダー等として有用なカルボキシル基を有する重合物を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明における反応スキームの概略図を示す。

【図2】図2は実施例1で得られた反応混合物のGPC (gel permeation chromatography) のチャートを示す。図中のピーク1 (面積3.05%) は、本発明の重合物 (重量平均分子量4.503×10⁴)、ピーク2 (面

50

(14)

特開平7-41554

25

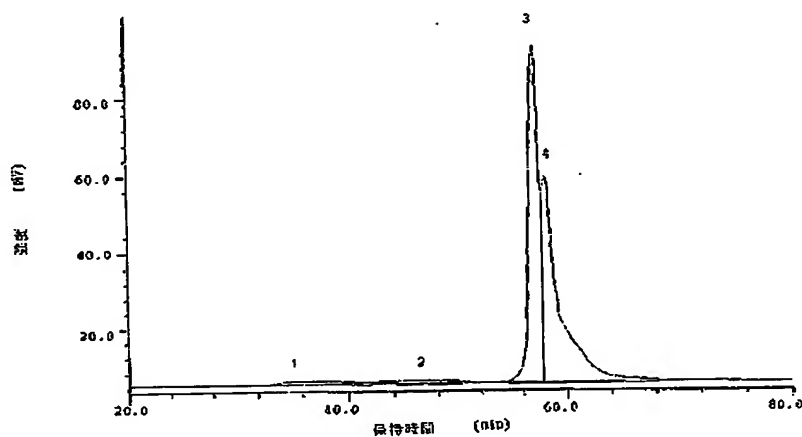
積3.98%)は、本発明の重合体(重量平均分子量 7.324×10^4)、ピーク3(面積46.06%)は、原料/低分子酸化体(重量平均分子量 3.826×10^4)、ピーク4(面積46.77%)は、溶媒液を示す。

【図3】図3は実施例8で得られた反応混合物のGPCチャートを示す。図中のピーク1(面積5.0%)は、本発明の重合体(重量平均分子量 6.6×10^4)、ピ

26

ーク2(面積17.0%)は、本発明の重合体(重量平均分子量 8.2×10^4)、ピーク3(面積3.0%)は、本発明の重合体(重量平均分子量 3.7×10^4)、ピーク4(面積3.0%)は、本発明の重合体(重量平均分子量 2.0×10^4)、ピーク5(面積2.5%)は、本発明の重合体(重量平均分子量6000)、ピーク6、7、8は重量平均分子量が200~1000のオリゴマーとモノマーである。

【図2】



【図3】

